

UJI KEMAMPUAN NaOH UNTUK RECOVERY KROMIUM(III) DARI LIMBAH CAIR PENYAMAKAN KULIT DENGAN METODE PENGENDAPAN

Sri Hastutiningrum¹

ABSTRACT

Waste from leather tanning process represents one of the pollutants coming from various existing industries. One of the dangerous compounds that contains in the liquid waste of leather tanning is chromium (III). In this study, the chromium (III) recovery from leather tanning liquid uses precipitation method.

In general, the recovery of chromium (III) procedure starts with measurement of initial pH, filtration of liquid waste and precipitation of chromium (III) using NaOH. The addition of NaOH was also intended to increase the pH of the liquid waste. The liquid waste solution was then aged for several hours at various pH to obtain optimum conditions of precipitation. The obtained precipitation was filtered using various paper filters and finally dissolved again in sulfuric acid until the pH of the solution reached 2,0 – 2,8. The solution was analyzed for its chromium (III) content to determine the effectiveness of the recovery.

Results of the study showed that Whatman 40 paper filter is more appropriate filter for separating chromium (III) precipitate. The precipitation of chromium (III) proceeded effectively in the solution pH of 8, while the effective time of aging was found to be 24 hours. Resolution of the chromium (III) precipitation using sulfuric acid reached its maximum level when sulfuric acid of 2,5 M was used. This study proved that liquid waste of chromium (III) from leather tanning may be reused as additive materials in the leather tanning processes after being recovered from the liquid waste using precipitation method.

Keywords: Recovery, liquid waste, leather tanning, chromium (III), precipitation

INTISARI

Limbah yang berasal dari proses penyamakan kulit merupakan salah satu pencemar dari berbagai industri yang ada. Salah satu senyawa berbahaya yang terkandung dalam limbah cair penyamakan kulit adalah ion krom(III). Pada penelitian ini dipelajari proses recovery krom(III) dalam limbah cair penyamakan kulit.

Secara garis besar prosedur pengambilan ion krom(III) diawali dengan pengukuran pH awal, penyaringan limbah cair dan pengendapan ion krom(III) dengan NaOH yang juga berfungsi untuk menaikkan pH limbah, diikuti dengan proses pengadukan. Selanjutnya, larutan dibiarkan selama beberapa jam pada pH yang bervariasi agar ion krom(III) yang mengendap lebih banyak. Endapan dipisahkan dengan kertas saring Whatman dan dilarutkan kembali dalam berbagai konsentrasi asam sulfat sampai dicapai pH larutan 2,0 – 2,8. Larutan yang diperoleh dianalisis kandungan krom(III)-nya untuk menentukan tingkat efektivitas recovery.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kertas saring Whatman 40 merupakan kertas saring yang lebih sesuai untuk memisahkan endapan krom(III). Proses pengendapan krom(III) dari limbah cair akan lebih efektif jika dikerjakan pada pH larutan = 8, sedangkan waktu pengendapan yang optimal adalah 24 jam. Pelarutan kembali endapan krom(III) yang diperoleh agar dapat digunakan kembali sebagai bahan penyamak kulit akan maksimal jika konsentrasi H₂SO₄ yang digunakan 2,5 M. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa limbah cair penyamakan kulit krom(III) dapat dipakai ulang untuk penyamakan kulit setelah dilakukan recovery dengan metode pengendapan.

Kata Kunci: Recovery, limbah cair, penyamakan kulit, krom(III), pengendapan

¹ Staf Pengajar Jurusan Teknik Lingkungan, ISTA, Yogyakarta

PENDAHULUAN

Limbah industri penyamakan kulit merupakan masalah yang serius diantara limbah pencemar industri lainnya, karena merupakan campuran yang kompleks dengan komposisi yang belum diketahui secara tepat. Terjadinya pencemaran lingkungan perairan oleh limbah penyamakan kulit dapat diketahui dengan cepat dari perubahan warna, bau, kejernihan dan rasa. Dengan perkataan lain, limbah industri kulit dapat menyebabkan perubahan fisik dan kimiawi lingkungan yang menerima aliran limbah. Salah satu logam berat yang berbahaya adalah kromium. Keberadaan logam ini dalam lingkungan perairan dengan konsentrasi tertentu dapat menimbulkan masalah pencemaran yang disebabkan oleh sifat racunnya.

Penanggulangan dan penanganan limbah industri penyamakan kulit dirasa perlu dilaksanakan untuk melindungi dan melestarikan lingkungan. Karena limbah yang timbul, terutama pada proses basah, dapat mengakibatkan pencemaran apabila dibuang begitu saja sebelum mengalami pengolahan. Pencemaran terjadi antara lain disebabkan oleh bahan-bahan kimia yang digunakan dalam tahapan-tahapan proses yang tidak diserap dengan sempurna oleh kulit, sehingga limbah yang timbul pada proses basah masih mengandung sisa-sisa bahan kimia dalam jumlah yang cukup besar. Dengan demikian apabila sisa-sisa bahan kimia yang berada dalam limbah tidak dimanfaatkan kembali, selain menyebabkan pencemaran juga merupakan suatu pemborosan.

Berdasarkan pada bahaya limbah krom yang berasal dari limbah penyamakan kulit serta jumlahnya yang relatif besar, maka dalam penelitian ini telah dilakukan kajian *recovery* bahan penyamak krom(III) dari limbah cair penyamakan kulit dengan metode pengendapan, sehingga diharapkan dapat menjadi proses alternatif dalam rangka mengurangi pencemaran lingkungan serta dapat menghemat pemakaian bahan-bahan kimia.

Pada industri penyamakan kulit, senyawa krom(III) merupakan bahan penyamak kulit yang banyak digunakan. A-

pabila sisa larutan penyamak kulit dibuang ke air lingkungan, berarti menambah jumlah ion logam pada air lingkungan. Air lingkungan yang mengandung ion logam yang berlebihan pada umumnya tidak dapat dikonsumsi sebagai air minum. Untuk menghindari pencemaran krom pada air lingkungan, sebagai bahan penyamak kulit digunakan sejenis enzim tertentu sebagai pengganti krom. Namun demikian cara ini masih ada kerugiannya, yaitu enzim yang terbawa oleh buangan larutan penyamak kulit bersama-sama dengan lemak dan sisa kulit akan ikut menambah populasi mikroorganisma di dalam air. Lemak dan sisa kulit serta enzim akan terdegradasi dengan mudah oleh mikroorganisma sehingga menghasilkan senyawa yang mudah menguap dan pada umumnya berbau busuk. Bau ini merupakan akibat peruraian protein dan gugus amina. Pertumbuhan populasi mikroorganisma di dalam air dikhawatirkan akan ikut menambah kemungkinan berkembang-biaknya bakteri/mikroba patogen yang berbahaya bagi manusia (Wardhana,1989).

Menurut Purnomo (1985), penyamakan kulit pada prinsipnya adalah mengusahakan agar Cr_2O_3 dapat masuk dan menempatkan diri di dalam kulit pada tahap awal yang pada akhirnya mengadakan reaksi dengan protein kulit. Penyamakan krom dimulai dari pH rendah atau keadaan asam antara pH 2-3, maka dari itu kulit perlu diasamkan. Agar mendapatkan hasil yang diinginkan penyamakan diakhiri pada pH yang tinggi. Bahan penyamak krom yang digunakan adalah garam yang mengandung atom-atom krom bervalensi 3+. Pada proses penyamakan krom tidak semua krom yang dipakai bereaksi dengan kulit, sehingga proses ini menghasilkan air buangan yang mengandung krom(III) dengan kadar relatif tinggi sehingga perlu ditangani secara serius.

Logam atau persenyawaan krom yang masuk ke dalam tubuh akan ikut dalam proses fisiologis atau metabolisme tubuh. Logam atau persenyawaan krom akan berinteraksi dengan bermacam-macam unsur biologis yang terdapat dalam tubuh. Interaksi yang terjadi antara krom dengan unsur-unsur biologis tubuh, da-

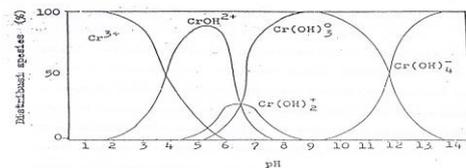
pat menyebabkan terganggunya fungsi-fungsi tertentu yang bekerja dalam proses metabolisme tubuh.

Cara adsorpsi Cr(VI) dengan menggunakan zeolit alam sebagai adsorben telah dilakukan oleh Hartoyo (1996). Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa zeolit alam dapat dimanfaatkan secara langsung sebagai adsorben dalam pengambilan spesies Cr(VI) dalam larutan. Cara pertukaran anion juga telah dilaporkan oleh Rahayu (1995) yang menggunakan zeolit terfosfatasi yang bertindak sebagai penukar anion. Penanganan Cr(VI) dengan cara adsorpsi maupun dengan penukar anion ini relatif sederhana tetapi efisiensi dalam mengadsorpsi spesies Cr(VI) masih rendah.

Penyebaran ion logam berat Cr (VI) ke lingkungan perairan dapat melalui dua cara, yaitu secara alami dan non alami. Masuknya kromium secara alami dapat disebabkan oleh beberapa faktor fisika, antara lain erosi yang terjadi pada batuan mineral dan jatuhnya debu-debu /partikel-partikel kromium di udara yang dibawa oleh air hujan. Masuknya kromium secara non alami merupakan dampak dari aktivitas manusia, misalnya air limbah industri.

Proses kimiawi seperti pengompleksan dan reaksi redoks dapat mengakibatkan terjadinya pengendapan logam kromium di dasar perairan dan terjadinya peristiwa reduksi ion Cr(VI) yang beracun menjadi Cr(III) yang kurang beracun. Dalam lingkungan yang banyak mengandung material organik dan Fe(II), kromium dapat mengalami reduksi (Chen dan Ray, 2001). Kromium, seperti logam transisi lainnya, juga memiliki beberapa tingkat oksidasi, yaitu dari Cr(0) sebagai logamnya hingga Cr(VI) yang merupakan kromium dengan tingkat oksidasi tertinggi. Dalam perairan kromium ada pada tingkat oksidasi +2, +3, dan +6. Kromium dengan tingkat oksidasi +6 merupakan kromium yang paling dominan, sedangkan ion kromos Cr(II) bersifat tidak stabil dan jumlahnya relatif lebih sedikit. Kromium(II) cepat teroksidasi menjadi Cr(III) yang lebih stabil dalam lingkungan aerobik, disamping itu Cr(II) sebagai Cr(OH)₂ akan mengendap dalam air pada pH mendekati

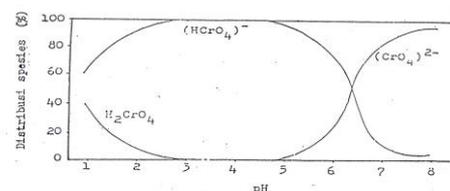
6; dengan demikian Cr(III) dan Cr(VI) lebih banyak berperan dalam lingkungan perairan. Spesies Cr(III) dalam perairan sangat dipengaruhi oleh pH lingkungan. Hubungan distribusi spesies Cr (III) dengan pH dapat dilihat pada Gambar 1



Gambar 1 Persentase distribusi spesies Cr(III) sebagai fungsi pH.

Pada rentang pH antara 1-4 spesies krom yang dominan adalah Cr (III) dan sisanya adalah ion Cr(OH)²⁺. Pada rentang pH 4,0-5,5 terdapat tiga jenis ion, yaitu: Cr(III), Cr(OH)²⁺, dan Cr(OH)₂⁺. Pada rentang pH antara 5,5-9,0 sudah tidak ada lagi ion Cr(III) dan digantikan dengan adanya endapan Cr(OH)₃. Selanjutnya pada rentang pH antara 9,0-11,5 yang dominan adalah endapan Cr(OH)₃ dan setelah pH 11,5, ion Cr(OH)₄⁻ lebih dominan daripada endapan.

Spesies Cr(VI) juga sangat dipengaruhi pH. Pada pH<1, spesies yang ada adalah H₂CrO₄. Pada rentang pH antara 2-6, berbentuk ion dikromat Cr₂O₂⁷⁻ yang berada dalam kesetimbangan dengan ion HCrO₄⁻, sedangkan pada pH>6, spesies yang ada adalah ion kromat (CrO₄²⁻) yang berada dalam kesetimbangan dengan ion dikromat. Hubungan distribusi spesies Cr(VI) dengan pH ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2 Persentase distribusi spesies Cr(VI) sebagai fungsi pH.

Kotoran padatan dalam air limbah penyamakan kulit dihilangkan de-

ngan saringan halus, selanjutnya air limbah krom diaduk hingga homogen. Air limbah proses penyamakan kulit dianalisis kandungan Cr total dan Cr (VI).

Air limbah krom yang sudah disaring sebanyak 200 ml dimasukkan ke dalam gelas piala 600 ml, selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet, ditambahkan larutan pengendap NaOH 1M yang telah disiapkan di dalam buret. Setiap 10 menit diamati pH larutan pada gelas beker, hingga dicapai pH larutan = 8, dan pengaduk dioperasikan selama 1 jam, kemudian dihentikan. Larutan didiamkan semalam. Cairan bening supernatan dipisahkan, kemudian lumpur krom disaring dengan kertas whatman. Prosedur yang sama juga dilakukan, tetapi untuk penyaringan digunakan kertas saring teknis. Lumpur krom sebagai endapan dipindahkan ke tempat lain. Selanjutnya diaduk dan ditambahkan asam sulfat sedikit demi sedikit hingga dicapai pH = 2,5 - 2,8 pengaduk dioperasikan terus sampai 1 jam dan diperiksa lagi pH larutan sampai stabil yaitu sekitar pH = 2,5. Larutan didinginkan, kemudian dianalisis Cr total dengan AAS dan Cr(VI) dengan Spektrofotometer UV-tampak.

Pengotor (padatan) dalam air limbah penyamakan kulit dipisahkan dengan saringan halus, selanjutnya air limbah krom diaduk hingga homogen. Sebanyak 200 ml air limbah krom hasil saringan dimasukkan ke dalam gelas piala 600 ml, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet, kemudian ditambahkan larutan pengendap NaOH yang telah disiapkan di dalam buret. Setiap 10 menit diperiksa pH larutan, hingga dicapai pH larutan = 8, prosedur yang sama dilakukan untuk variasi pH 8,5, 9,0, 9,5, 10, 10,5 dan diaduk selama 1 jam. Larutan kemudian didiamkan semalam. Ca-

iran bening supernatan dipisahkan, kemudian lumpur krom disaring dengan kertas saring whatman. Lumpur krom sebagai endapan dipindahkan ke tempat lain. Selanjutnya diaduk dan ditambahkan asam sulfat 0,5 M sedikit demi sedikit hingga dicapai pH = 2,5 - 2,8 pengaduk dioperasikan terus sampai 1 jam dan diukur lagi sampai pH stabil = 2,5. Larutan didinginkan, kemudian dianalisis kandungan Cr totalnya dengan AAS dan kandungan Cr(VI) dengan Spektrofotometer UV-tampak. Hal yang sama untuk variabel waktu pengendapan, konsentrasi asam sulfat pada pelarutan endapan.

PEMBAHASAN

Adapun hasil dari analisis yang dilakukan terhadap limbah cair penyamakan kulit diperoleh kandungan krom total sebesar 1352,04 mg/l dan kandungan krom(VI) sebesar 0,13 mg/l.

Dengan demikian jelas bahwa limbah krom penyamakan kulit mengandung krom jauh lebih tinggi dari ambang batas yang diperbolehkan, sehingga perlu dilakukan proses pengurangan melalui *recovery* krom.

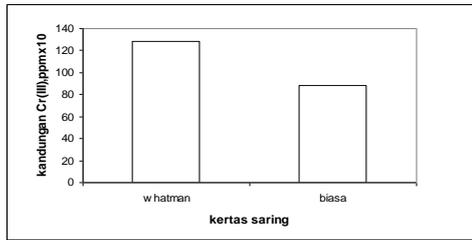
Tabel 1. Kadar Chrome pada limbah awal

Analisis kadar krom limbah	
Chrome	kadar,ppm
Cr total	1352, 041
Cr(VI)	0,13

Agar diperoleh penyaringan yang optimal sesuai dengan sifat-sifat endapan perlu dilakukan optimasi jenis kertas saring yang sesuai untuk penyaringan endapan.

Tabel 2. Perbedaan penyaringan kertas saring Whatman dan teknis

Chrome		Whatman			Biasa		
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 1	Abs 2	Abs 3
Endapan	Cr total	0.355	0.361	0.365	0.253	0.267	0.261
	Cr(VI)	0.071	0.074	0.069	0.184	0.119	0.112
Filtrat	Cr total	0.059	0.068	0.061	0.086	0.091	0.093
	Cr(VI)	0.097	0.093	0.096	0.065	0.058	0.061



Gambar 3 Grafik hubungan kertas saring vs kandungan Cr(III)

Dari Gambar 3 terlihat hubungan antara jenis kertas saring dengan kandungan krom yang diperoleh dalam endapan jelas terlihat bahwa jenis kertas saring whatman menghasilkan *recovery* krom lebih besar dibandingkan dengan kertas saring teknis. Pada penelitian ini dibandingkan penyaringan antara kertas saring whatman dan kertas saring teknis. Kertas saring whatman 40 mempunyai ukuran 8 μm , sehingga pori-pori menjadi cukup kecil untuk menahan partikel-partikel krom hasil *recovery* yang berukuran di bawah 10 μm .

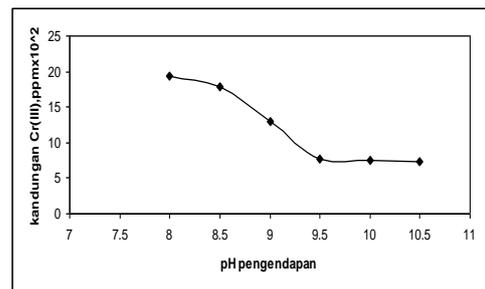
Mengingat peran ion sekutu sebagaimana diuraikan di atas. Maka perlu dicari konsentrasi NaOH yang paling ideal untuk mengendapkan Cr(III) dari limbah penyamakan kulit.

Tabel 3. Data absorbansi Cr total masing-masing variable pH

Variabel pH			
pH	Absorbansi		
	I	II	III
10.5	0.376	0.352	0.356
10	0.349	0.361	0.362
9.5	0.227	0.229	0.236
9	0.361	0.363	0.367
8.5	0.481	0.463	0.478
8	0.514	0.499	0.517

Gambar 4 memperlihatkan hubungan antara pH dan kandungan Cr dalam larutan limbah, terlihat bahwa semakin tinggi pH larutan maka kandungan Cr semakin rendah dan pada pH tertentu menunjukkan kandungan Cr mendekati konstan. Pada pH = 8 menunjukkan kandungan Cr(III) terbesar. Hal ini dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH atau

semakin tinggi konsentrasi ion OH⁻ dalam larutan akan semakin banyak endapan yang terbentuk, sehingga menyebabkan kandungan krom dalam larutan semakin turun. Namun demikian hasil menunjukkan bahwa mulai pH 9,5 kandungan Cr cenderung tetap. Hal ini mungkin disebabkan kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali.

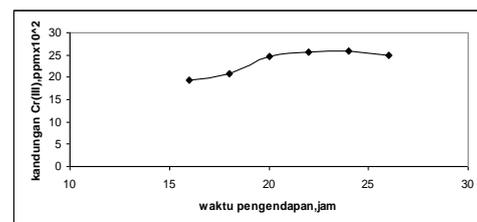


Gambar 4 Grafik hubungan pH pengendapan vs kandungan Cr(III)

Untuk mempelajari pengaruh waktu pengendapan terhadap kandungan Cr(III) dalam larutan hasil *recovery* untuk mendapatkan hasil yang optimal.

Tabel 4. Data absorbansi Cr total terhadap waktu pengendapan

Variabel waktu pengendapan			
Waktu ,jam	Absorbansi		
	I	II	III
16	0.125	0.13	0.128
18	0.13	0.135	0.129
20	0.158	0.157	0.151
22	0.103	0.103	0.106
24	0.175	0.178	0.182
26	0.092	0.093	0.089



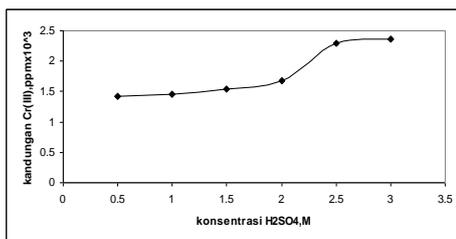
Gambar 5 Grafik hubungan waktu pengendapan vs kandungan Cr(III)

Data pada Gambar 5 menunjukkan bahwa semakin lama waktu pengendapan, kandungan Cr(III) yang diperoleh semakin besar, hal ini mungkin disebabkan semakin lama waktu pengendapan semakin besar pula kristal yang terbentuk, sehingga memudahkan penyaringan. Namun demikian pada waktu pengendapan lebih dari 25 jam dimungkinkan terjadinya rekristalisasi endapan atau pelarutan kembali endapan, sehingga penambahan endapan cenderung tetap karena laju pengendapan sama dengan laju pelarutan.

Pada penyamakan kulit memerlukan suasana asam, maka perlu diteliti beberapa variasi konsentrasi asam sulfat, sehingga dapat diperoleh konsentrasi yang optimum sebagai pelarut.

Tabel 5. Data absorbansi Cr total dengan variasi konsentrasi H₂SO₄

Variabel konsentrasi H ₂ SO ₄			
Kons. H ₂ SO ₄ , M	Absorbansi		
	I	II	III
0.5	0.117	0.119	0.122
1	0.072	0.105	0.099
1.5	0.091	0.085	0.1
2	0.146	0.14	0.152
2.5	0.108	0.115	0.112
3	0.14	0.146	0.151



Gambar 6 Grafik hubungan konsentrasi H₂SO₄ vs kand Cr(III)

Data pada gambar 6 terlihat adanya hubungan antara konsentrasi asam sulfat dengan kandungan Cr (III), dimana terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan sebagai pelarut, maka kandungan Cr(III) dalam larutan juga semakin tinggi dan pada konsentrasi H₂SO₄ 2,5M kandungan Cr(III) yang terdapat dalam larutan mendekati

konstan. Akibatnya makin tinggi konsentrasi H⁺ dalam larutan, maka Cr(OH)₃ terurai dan larut kembali sehingga makin besar jumlah ion Cr(III) dalam larutan.

KESIMPULAN

Kertas saring yang memberikan hasil *recovery* krom paling tinggi adalah kertas saring Whatman 40, karena mempunyai pori-pori yang sesuai untuk penyaringan endapan Cr(III) hasil *recovery*.

Pengendapan krom(III) dari limbah cair Penyamakan kulit dipengaruhi oleh pH larutan. Secara umum semakin tinggi pH larutan akan semakin tinggi endapan yang diperoleh. Pengendapan Cr(III) dengan NaOH mencapai optimum pada pH 8,0 dengan persentase efisiensi *recovery* sebesar 52,01%, sedangkan pada pH yang lebih tinggi sebagian endapan akan melarut kembali sebagai senyawa kompleks.

Pengendapan krom(III) dari limbah cair Penyamakan kulit juga dipengaruhi waktu pengeraman. Dari hasil percobaan terlihat bahwa waktu optimum pengendapan selama 24 jam dengan persentase efisiensi *recovery* sebesar 77,63%.

Semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan pelarutan, endapan Cr(OH)₃ semakin besar. Pelarutan mencapai optimum pada konsentrasi H₂SO₄ 2,5 M dengan persentase efisiensi *recovery* sebesar 80,39%, dimana pada konsentrasi H₂SO₄ yang lebih tinggi kandungan Cr(III) yang terdapat dalam larutan terlihat konstan.

Dari hasil Penelitian ini terlihat bahwa metode *recovery* krom(III) dari limbah penyamakan kulit dengan cara pengendapan cukup efektif untuk mengatasi cemaran limbah logam berat Cr(III). Limbah cair penyamakan kulit setelah proses *recovery* mempunyai kandungan krom yang memenuhi syarat baku mutu limbah.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, D., and Ray, A.K., 2001, Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem.Engineering Sci.*, 56, 1561-1570.

- Hartoyo, B., 1996, Pengujian Zeolit Alam untuk Mengambil Cr(VI) dan Sn (II) dari Larutannya, *Skripsi-S1*, Jurusan Kimia F.MIPA UGM, Yogyakarta. (tidak dipublikasikan)
- Purnomo, E., 1985, *Pengetahuan Dasar Teknologi Penyamakan Kulit*, (penerbit?), Yogyakarta.
- Rahayu, N., 1995, Pengujian Sifat Penukar Anion dari Zeolit Terfosfatasi, *Skripsi-S1*, Jurusan Kimia F.MIPA UGM, Yogyakarta. (tidak dipublikasikan)
- Wardhana, W.A., 1995, *Dampak Pencemaran Lingkungan*, Andi Offset, Yogyakarta.